

Influencia de las Propiedades Texturales en la Adsorción de Hidrógeno en Materiales Nanoestructurados Mesoporosos Tipo MCM-41

Resumen: El hidrógeno es un importante vector energético capaz de sustituir el uso de combustibles fósiles en la actualidad. Uno de los principales inconvenientes para la implementación de sistemas que emplean hidrógeno es su almacenamiento. Actualmente, existen investigaciones en curso con el fin de desarrollar materiales para ser empleados en sistemas de almacenamiento, como por ejemplo materiales formadores de hidruros y materiales porosos que almacenan hidrógeno por adsorción. En este trabajo se sintetizaron materiales MCM-41 por síntesis hidrotérmica con relación Si/Ni = 20 y 60 y tiempos de síntesis de 0 a 7 días. Se estudió la influencia del tiempo de síntesis en las propiedades estructurales y texturales de los materiales, y se evaluó la adsorción de hidrógeno y el efecto de incorporar níquel en su estructura para mejorar el almacenamiento. Los materiales fueron caracterizados mediante adsorción-desorción de N₂ a 77 K, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopia ultravioleta visible con reflectancia difusa.

Palabras Claves: MCM-41; níquel; adsorción de hidrógeno.

Abstract: Hydrogen is an important energy vector, which can replace the existing demand of fossil fuels. One of the major drawbacks for the implementation of the hydrogen-based systems to the current autonomy of traditional fuels is its storage. Currently, there are researches to develop materials for use in hydrogen storage systems, such as metal hydrides and physisorption of hydrogen on porous materials.

In this work, MCM-41 materials have been synthesized by hydrothermal synthesis with a molar ratio Si/Ni of 20 and 60 and increased days of synthesis from 0 to 7 days. The influence of the synthesis time variation on the structural and textural properties of the final solids were studied, and hydrogen adsorption on these materials and nickel effect in the structure was evaluated, for improve the hydrogen storage. The structures obtained were characterized by, N₂ adsorption-desorption at 77 K, X-ray diffraction, Transmission Electron Microscopy and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy.

Keywords: MCM-41; nickel; hydrogen adsorption.

Paola M. Carraro^(1,2), Eliana G. Vaschetto⁽²⁾, Andrés A. García Blanco⁽³⁾, Karim Sapag⁽³⁾, Griselda A. Eimer⁽²⁾, Marcos I. Oliva⁽¹⁾

⁽¹⁾Grupo de Ciencia de Materiales, Instituto de Física Enrique Gaviola, CONICET, Universidad Nacional de Córdoba, Medina Allende s/n, C. Universitaria, 5000, Córdoba, Argentina.

⁽²⁾CITeQ - CONICET, Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Córdoba, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, C. Universitaria, 5016, Córdoba, Argentina.

⁽³⁾Laboratorio de Sólidos Porosos - INFAP- CONICET, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco, 917, 5700, San Luis, Argentina. Mail: carraro@famaf.unc.edu.ar

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El hidrógeno es considerado como una de las mejores alternativas para reemplazar los combustibles fósiles debido a que es una fuente no contaminante y eficiente de energía. Sin embargo, la utilización de hidrógeno como fuente de energía para automóviles que empleen celdas de combustibles está limitado por la falta de un sistema de almacenamiento de hidrógeno. En los últimos años se han dedicado grandes esfuerzos en la búsqueda de nuevos procedimientos de almacenamiento que resulten sencillos, seguros y económicos. Actualmente, varios métodos incluyendo el método de compresión, de licuefacción y el almacenamiento en materiales sólidos, han sido propuestos para almacenar hidrógeno. La adsorción de hidrógeno en materiales porosos, es una de las tecnologías más prometedoras con respecto a eficiencia y seguridad. Los principales métodos para almacenar este gas en materiales sólidos son la quimisorción en forma de hidruros metálicos y la fisisorción de hidrógeno sobre materiales porosos con grandes áreas específicas. La principal ventaja de la adsorción física es la reversibilidad y la rápida cinética de adsorción en comparación con la adsorción química. Sin embargo, un problema es la baja entalpía que resulta en una leve capacidad de almacenamiento a temperatura ambiente. Por lo tanto, los materiales mesoporosos tipo MCM-41, los cuales poseen una alta área específica ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$), con un arreglo hexagonal de poros unidimensionales cuyos diámetros se encuentran en el rango de 2 a 10 nm, son actualmente estudiados como una alternativa de almacenamiento de hidrógeno. Uno de los objetivos clave es encontrar el metal y la cantidad adecuada del mismo para modificar la matriz MCM-41. Así, se evaluará la relación entre las especies metálicas obtenidas y el soporte, de manera de mejorar su capacidad de adsorción de hidrógeno.

En este trabajo se han desarrollado y caracterizado materiales nanoporosos, tipo MCM-41 modificados con níquel, con el fin de evaluar el efecto de este metal en la capacidad de adsorción de H_2 .

METODOLOGÍA

Síntesis

Los materiales mesoporosos se prepararon por síntesis hidrotérmica (Elías et al. 2009) utilizando bromuro de cetil trimetil (CTAB, Merck 99%) como plantilla, tetraetoxisilano (TEOS, Aldrich 98%) como fuente de silicio, nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como fuente del metal y una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) para hidrolizar y ajustar el pH. La composición molar del gel de partida fue la siguiente: Si/Ni=20 o 60, OH/Si=0,5, surfactante/Si=0,12, agua/Si=120. La mezcla se agitó por 7 h a temperatura ambiente y el gel resultante se colocó en un reactor recubierto con teflón bajo presión autógena a 100°C durante diferentes tiempos 0-1-3-5-7 días (0 día material sin tratamiento hidrotérmico). El sólido resultante extraído del autoclave se filtró, lavó con agua destilada hasta alcanzar pH 7 y se secó a 60°C en estufa durante 12 h.

Finalmente, el agente plantilla se evacuó de las muestras mediante calentamiento ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) bajo flujo de N_2 ($5 \text{ mL}/\text{min}$) hasta 500°C durante 6 h y posterior calcinación a la misma temperatura durante 6 h bajo flujo de aire ($5 \text{ mL}/\text{min}$). Las muestras fueron nombradas como $\text{Ni}(x)y$, donde "x" es la relación molar Si/Ni e "y" es el tiempo de tratamiento hidrotérmico.

Caracterización

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se

recogieron en un difractómetro Philips PW 3830, con radiación Cu-K α ($\lambda=1,5418$ Å) en el rango de 2θ de $1,5$ a 7° y de 10 a 80° . Las imágenes de TEM fueron obtenidas utilizando un Microscopio de Transmisión Electrónico modelo JEOL JEM-1200 EX-II. El contenido de Ni en el sólido final fue determinado por Espectroscopia de Emisión Óptica por Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) usando un espectrofotómetro VISTA-MPX CCD Simultaneous ICPOES- VARIAN. El área específica, la distribución de tamaño de poro y el volumen total de poro fueron determinados a través de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas a 77 K usando un equipo Micromeritics ASAP 2010. El área superficial fue determinada por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). La distribución de tamaño de poro fue determinada a través del método de Teoría de Funcionales de la Densidad (NLDFT). Los espectros Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa (UV-Vis RD) se recolectaron en el rango de longitudes de onda entre 200 y 900 nm, utilizando un espectrómetro Jasco V 650 equipado con esfera integradora. La reducibilidad de las muestras fue medida por Reducción Térmica Programada (TPR) en un equipo Chemisorb 2720 Micromeritics. En este experimento, las muestras fueron calentadas desde 25 a 800 °C con una rampa de 10 °C/min en presencia de un flujo de 5% H₂/N₂ (20 mL/min STP).

Adsorción de Hidrógeno

La capacidad de adsorción de hidrógeno a 77 K y 10 bar fue medida en un equipo Micromeritics ASAP 2050 (Micromeritics Instrument Corporation). Previamente, las muestras fueron desgasadas a 300 °C durante 12 h bajo condiciones de vacío ($5 \cdot 10^{-3}$ mmHg).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización

La Figura 1.a y b muestra los patrones de difracción a bajo ángulo, de las muestras con relación molar Si/Ni = 20 y 60 en el gel de síntesis y días de tratamiento de 0 a 7 días. Todos los patrones exhiben un pico principal (100) y tres débiles picos, correspondientes a las reflexiones de los planos (110), (200) y (210), que reflejan una estructura característica tipo MCM-41, altamente ordenada con poros distribuidos en arreglo hexagonal (Elías et al. 2009). Sin embargo, se observa una disminución en el pico principal para las muestras Ni(20) y Ni(60) con 5 y 7 días de tratamiento hidrotérmico, además de un ensanchamiento de todos los picos; lo cual puede ser atribuido a una disminución del ordenamiento estructural. Por otra parte, el hombro observado a $2\theta = 3^\circ$, también podría estar indicando el comienzo de una transformación de fase (Gallis and Landry 1997; Landry et al. 2001).

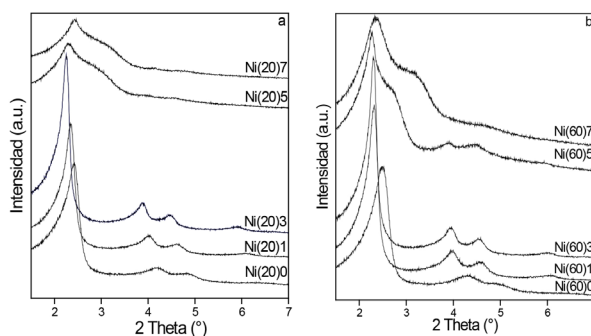


Figura 1. Patrón de DRX a bajo ángulo de las muestras con relación Si/Ni a) 20 y b) 60.

Los patrones de DRX a alto ángulo se muestran en la Figura 2.a y b, los cuales exhiben unos pequeños picos ($2\theta = 37, 43$ and 63°) característicos del NiO, cuyas intensidades decrecen o desaparecen con los días de tratamiento

hidrotérmico, lo cual podría sugerir que tales especies de Ni podrían estar finamente dispersas en el soporte, dentro de los canales o sobre la superficie externa. En contraste con estos resultados, cuando modificamos la sílice mesoporosa MCM-41 con Ni por el método de impregnación (Carraro et al. 2014; Lensveld et al. 2001), observamos grandes nanopartículas de NiO para muestras con contenidos de metales similares. Por lo tanto, el método de incorporación directa conduce a especies de óxido muy finamente dispersas en la superficie.

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras estudiadas se ilustran en las Figuras 3.a y b. Todas las muestras exhiben isothermas del tipo IV (Corma 1997; Ravikovitch and Neimark 2001), típicas de estructuras mesoporosas, con gran volumen de poro y superficie específica, además de una distribución de tamaño de poro uniforme (inset de la Figura 3.a y b). Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 1. Todas las isothermas muestran formas idénticas, en concordancia con su superficie específica, aunque las muestras Ni(20)7 y Ni(60)7 tienen una menor capacidad de adsorción y presentan una pequeña inflexión, correspondiente a una amplia distribución de tamaño de poro, con un tamaño de poro entre 3,5 a 3,9 nm, y una baja contribución de tamaños de poros más grandes que corresponden a la mesoporosidad secundaria.

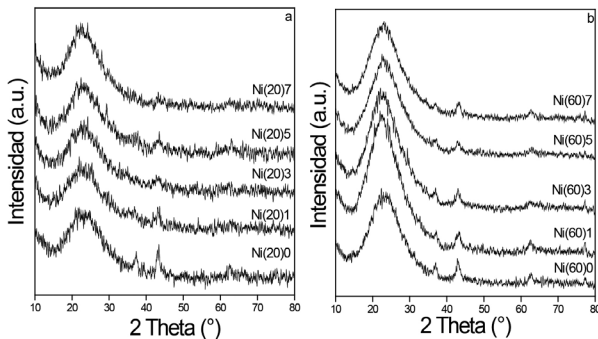


Figura 2. Patrón de DRX a alto ángulo de las muestras con relación Si/Ni a) 20 y b) 60.

La regularidad estructural de los materiales pudo ser corroborada por microscopia de transmisión electrónica. En la Figura 4 se observan imágenes de TEM de muestras representativas, las cuales exhiben canales rectos y paralelos bien ordenados, característicos del ordenamiento hexagonal de poros de los tamices MCM-41, lo cual también fue inferido por DRX. La Figura 4.a muestra la vista frontal correspondiente a la disposición hexagonal unidireccional de los canales, cuyo tamaño de poro estimado es alrededor de 3,5 nm. La Figura 4.b corresponden a la vista perpendicular en dirección al arreglo de poros; observándose claramente la presencia de canales rectos arreglados a lo largo de su eje. Es importante mencionar que las imágenes TEM muestran zonas con estructura mesoporosa bien definida, y otras zonas de sílice con estructura desordenada.

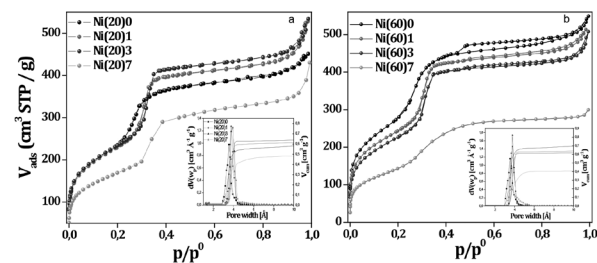


Figura 3. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de las muestras con relación Si/Ni a) 20 y b) 60. Inset DTP de los materiales estudiados.

Muestra	Área (m²/g) ^a	Ni (%p/p) ^b	D _p (nm) ^c	V _{TP} (cm³/g)
Ni(20)0	845	3,4	3,5	0,70
Ni(20)1	840	-	3,7	0,82
Ni(20)3	855	6,6	3,8	0,83
Ni(20)5	-	-	-	-
Ni(20)7	608	2,9	3,9	0,48
Ni(60)0	966	1,6	3,5	0,81
Ni(60)1	875	-	3,7	0,80
Ni(60)3	836	2,6	3,8	0,73
Ni(60)5	-	-	-	-
Ni(60)7	518	1,9	3,8	0,41

Tabla 1. Propiedades texturales y químicas de las muestras estudiadas.

Además, este estudio permitió evidenciar la presencia de especies de óxidos de níquel, representada por las áreas más oscuras, que constituyen las fases electrónicamente más densas. Por lo tanto, se puede observar en las figuras 4.a y c regiones de alto contraste, que pueden ser atribuidas a la presencia de pequeñas partículas de óxido de NiO; las cuales se distribuyen en la superficie externa del soporte y se encuentran ligeramente aglomeradas (Bengoa et al. 2005; Carraro et al. 2014).

La espectroscopia UV-Vis RD se empleó con el objeto de inferir acerca del entorno de coordinación de las especies

de Ni presentes en la matriz mesoporosa tipo MCM-41. Los espectros UV-Vis RD de las muestras calcinadas y sin calcinar, sintetizadas con diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmico son mostradas en la Figura 5.a y b. Las muestras sin calcinar presentan una ancha banda de absorción, que presenta un máximo a 260 nm con un hombro a 296 nm y luego una larga cola hacia mayores longitudes de onda. Los espectros de las muestras calcinadas exhiben una intensa banda de absorción en el rango de longitudes de onda de 250-350 nm, también con un máximo a 260 nm y otro a 296 nm. Esta zona es asociada

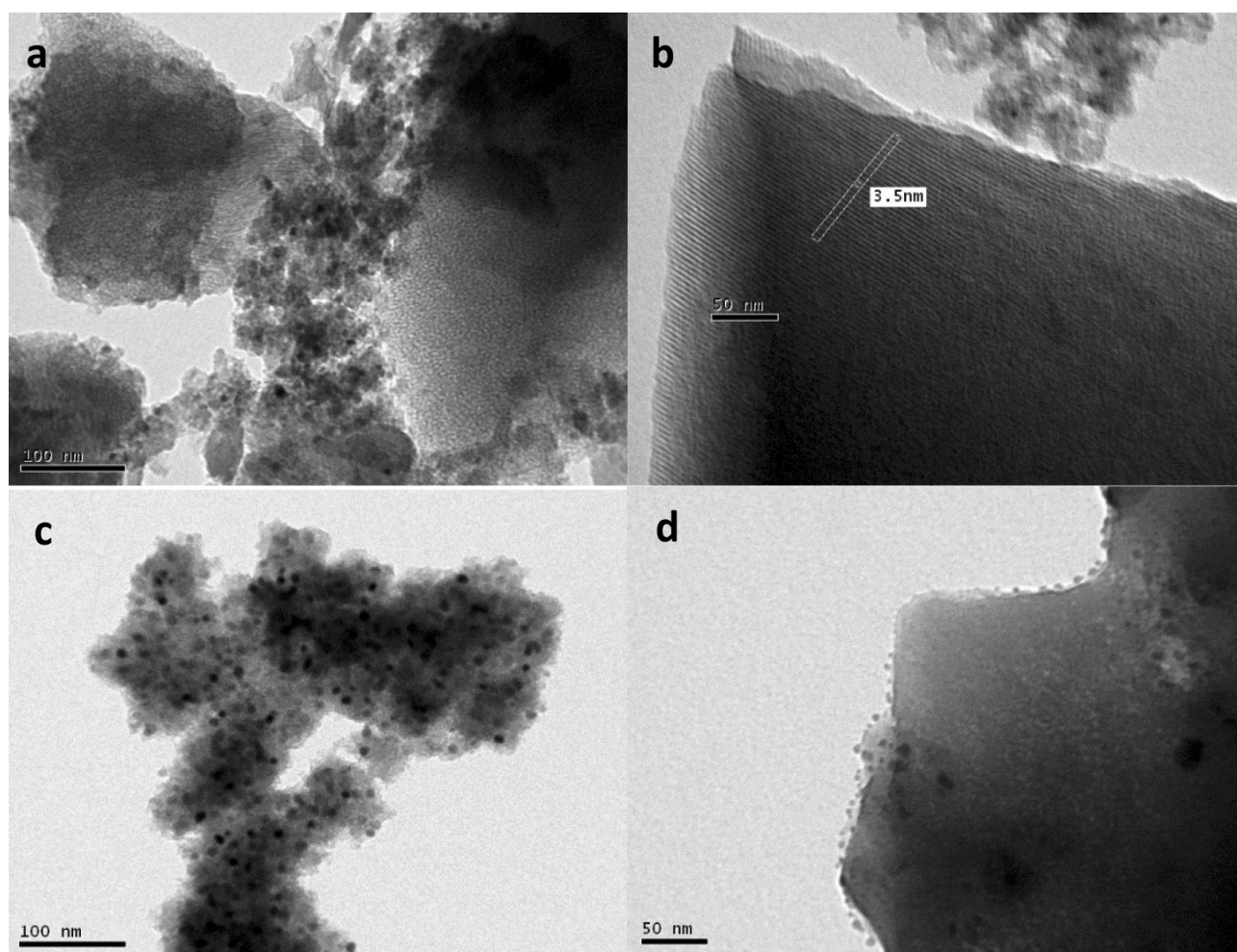


Figura 4. Imágenes de TEM de a) Ni(20)0, b) Ni(20)3, c) Ni(60)1, d) Ni(60)5.

generalmente en la bibliografía a la transferencia de carga entre $O^{2-}(2p) \rightarrow Ni^{2+}(3d)$ de especies octaédricas Ni^{2+} , aunque el primer máximo a 260 nm también podría atribuirse a Ni aislado incorporado en la estructura (Garbarino et al. 2013; Liu et al. 2009). Teniendo esto en cuenta, es posible observar cómo, mientras sin tratamiento hidrotérmico el segundo máximo supera al primero en intensidad, a 7 días de tratamiento hidrotérmico la proporción de ambos picos ligeramente se invierte. Este hecho podría estar indicando que sin tratamiento hidrotérmico existiría una mayor segregación de clusters de óxido de níquel (observándose en una proporción relativa mayor que el Ni aislado). Conforme aumentan los días de tratamiento, el níquel logra anclarse más a la estructura y se produce una menor segregación de los óxidos durante la calcinación (observándose una mayor proporción relativa de Ni aislado). También se observan en las muestras calcinadas dos bandas de absorción algo solapadas a 378 y 420 nm, y una zona de absorción en el rango de 700 a 800 nm, que se hace ligeramente menos intensa con los días de tratamiento hidrotérmico. Estas absorciones en la región visible corresponden a transiciones d-d de los iones Ni^{2+} en entornos octaédricos locales como NiO (Escobar et al.

2003; Liu and Chen 1998). Por último, comparando las muestras calcinadas y no calcinadas, es posible observar un aumento del pico a 296 nm para las muestras calcinadas, lo cual podría estar indicando que el proceso de calcinación resulta en la segregación de clusters de óxido o nanopartículas.

Adsorción de Hidrógeno

Con el fin de estudiar la capacidad de adsorción de hidrógeno a 77 K, se seleccionaron aquellos materiales con el mejor arreglo estructural. La Figura 6.a y b muestra las isothermas de adsorción en exceso de H_2 de las muestras estudiadas a 77 K y 10 bar. Para todos los materiales, las isothermas exhiben inicialmente un fuerte aumento seguido de una meseta de saturación o se observa una caída abrupta a presiones elevadas en el caso de algunas muestras. La forma de todas las isothermas de adsorción de H_2 es similar, sin embargo, la presión de saturación cambia para la muestra $Ni(20)_0$ y $Ni(20)_3$. La posición de este punto depende básicamente de la interacción adsorbato-adsorbente, así como el estado termodinámico de la adsorción (Bastos-neto et al. 2012). La muestras $Ni(60)_0$ muestra la mayor capacidad de almacenamiento de H_2 a 77 K, dando cuenta de una favorable interacción entre el H_2 y las especies de níquel en la superficie del soporte. Es interesante observar que la disminución en la capacidad de adsorción de H_2 (15% aproximadamente con el incremento de los días de tratamiento) podría ser debido a que con el aumento de los días de tratamiento hidrotérmico el níquel logra anclarse a la estructura, disminuye el número de sitios que interactúan con el H_2 , resultando en una disminución de la adsorción de H_2 .

Además, por lo general, la adsorción de hidrógeno depende de las propiedades texturales, es decir, área

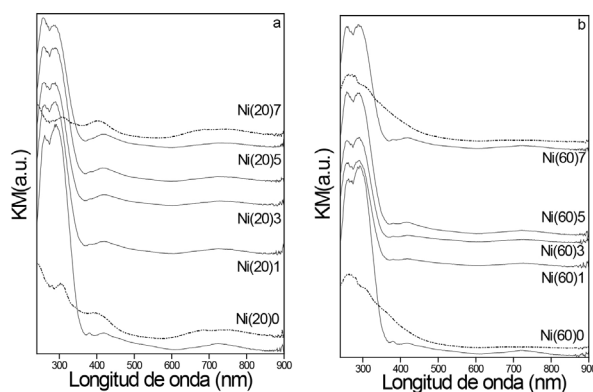


Figura 5. Espectro de UV-vis de las muestras con relación Si/Ni a) 20 y b) 60. El espectro de los materiales sin calcinar se muestra en línea de puntos.

específica y volumen de poro de los materiales. La muestra Ni(60)0 presenta el mayor volumen de poro y área específica de las muestras estudiadas. Por lo tanto, estos parámetros también contribuyen al almacenamiento de H₂.

En conclusión, los resultados anteriores indican que el tiempo de síntesis es un parámetro que afecta las propiedades texturales, estructurales y química de la sílice mesoporosa modificada con níquel. El tiempo de tratamiento hidrotérmico óptimo para lograr una buena incorporación del níquel en la estructura es de 3 días, mediante el cual el níquel logra anclarse en la estructura y produce menos segregación de los óxidos. Sin embargo esto no contribuye a mejorar el almacenamiento de hidrógeno. Por lo tanto, las especies de níquel con baja coordinación e interacción con el soporte podrían ser los sitios responsables de la adsorción de hidrógeno.

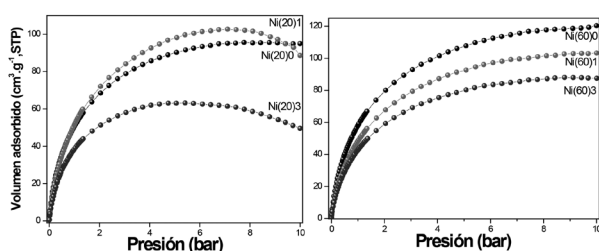


Figura 6. Isothermas en exceso de adsorción de H₂ a 77 K de las muestras sintetizadas con relación Si/Ni a) 20 y b) 60.

CONCLUSIONES

Se prepararon materiales mesoporosos tipo MCM-41 por síntesis hidrotérmica con relación Si/Ni = 20 y 60 y tiempos de síntesis de 0 a 7 días. Todos los materiales presentaron alta superficie específica, volumen de poro y regularidad estructural típica de este tipo de materiales. Se evidenció que el tiempo de síntesis es un parámetro que influye en las propiedades estructurales y texturales de los materiales estudiados. Para lograr una exitosa incorporación del níquel en la estructura el tiempo de tratamiento hidrotérmico necesario es de 3 días. Sin embargo, esto último no favorece la adsorción de hidrógeno en los materiales. La presencia de especies de níquel con baja coordinación e interacción con el soporte, probablemente interactúan con el hidrógeno, mejorando la capacidad de adsorción. También depende fuertemente de las propiedades texturales de estos materiales, resultando en una adecuada relación entre el área específica y el volumen de los poros.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONICET, CITEQ-UTN y IFEG-UNC por el soporte financiero. También se agradece al Laboratorio de Sólidos Porosos INFAP-UNSL por la ayuda brindada.

REFERENCIAS

- Bastos-neto, M., Patzschke, C., Lange, M., Jens, M., Andreas, M., Fichtner, S., Schrage, C., Daniel, L., Staudt, R., Krautscheid, H., Gl, R.: *Environmental Science Assessment of hydrogen storage by physisorption in porous materials*. 8294–8303 (2012).
- Bengoa, J.F., Cagnoli, M.V., Gallegos, N.G., Alvarez, a. M., Mogni, L.V., Moreno, M.S., Marchetti, S.G.: *Iron oxide nanoparticles inside the MCM-41 channels: Study of the structural stability of the support*. *Microporous Mesoporous Mater.* 84, 153–160 (2005).
- Carraro, P.M., Elías, V.R., García Blanco, A.A., Sapag, K., Moreno, S., Oliva, M.I., Eimer, G.A.: *Synthesis and multi-technique characterization of nickel loaded MCM-41 as potential hydrogen-storage materials*. *Microporous Mesoporous Mater.* 191, 103–111 (2014).
- Corma, A.: *From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis*. *Chem. Rev.* 97, 2373–2420 (1997).
- Elías, V.R., Crivello, M.E., Herrero, E.R., Casuscelli, S.G., Eimer, G.A.: *Some considerations to optimize the synthesis procedure and the structural quality of mesostructured silicas*. *J. Non. Cryst. Solids*. 355, 1269–1273 (2009).
- Escobar, J., Antonio De Los Reyes, J., Viveros, T.: *Nickel on TiO₂-modified Al₂O₃ sol-gel oxides*. *Appl. Catal. A Gen.* 253, 151–163 (2003).
- Froudakis, G.E.: *Why Alkali-Metal-Doped Carbon Nanotubes Possess High Hydrogen Uptake*. *Nano Lett.* 1, 15–17 (2001).
- Gallis, K.W.K., Landry, C.C.C.: *Synthesis of MCM-48 by a Phase Transformation Process*. *Chem. Mater.* 9, 2035–2038 (1997).
- Garbarino, G., Campodonico, S., Perez, A.R., Carnasciali, M.M., Riani, P., Finocchio, E., Busca, G.: *Spectroscopic characterization of Ni/Al₂O₃ catalytic materials for the steam reforming of renewables*. *Appl. Catal. A Gen.* 452, 163–173 (2013).
- Landry, C.C., Tolbert, S.H., Gallis, K.W., Monnier, A., Stucky, G.D., Norby, P., O, J.C.H., York, N.: *Phase Transformations in Mesostructured Silica / Surfactant Composites . Mechanisms for Change and Applications to Materials Synthesis* †. 1600–1608 (2001).
- Lensveld, D.J., Gerbrand Mesu, J., Jos van Dillen, A., de Jong, K.P.: *Synthesis and characterisation of MCM-41 supported nickel oxide catalysts*, (2001).
- Liu, D., Lau, R., Borgna, A., Yang, Y.: *Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-MCM-41 catalysts*. *Appl. Catal. A Gen.* 358, 110–118 (2009).
- Liu, Z., Chen, Y.: *Spectroscopic studies on tetragonal ZrO₂-supported MoO₃ and NiO-MoO₃ systems*. *J. Catal.* 177, 314–324 (1998).
- Park, H.-L., Yi, S.-C., Chung, Y.-C.: *Hydrogen adsorption on Li metal in boron-substituted graphene: An ab initio approach*. *Int. J. Hydrogen Energy*. 35, 3583–3587 (2010).
- Ravikovitch, P.I., Neimark, A. V.: *Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms*. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 187-188, 11–21 (2001).
- Wu, C., Gao, Q., Hu, J., Chen, Z., Shi, W.: *Rapid preparation, characterization and hydrogen storage properties of pure and metal ions doped mesoporous MCM-41*. *Microporous Mesoporous Mater.* 117, 165–169 (2009).